

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094943 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 67/00,
C09D 11/00

GEISENBERGER, Josef [DE/DE]; Im Haindell 5,
65843 Sulzbach (DE). MENZEL, Heidemarie [DE/DE];
Gluckstrasse 24, 65812 Bad Soden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05009

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2002 (07.05.2002)

(74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, CZ, IN, JP,
KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 25 274.9 23. Mai 2001 (23.05.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

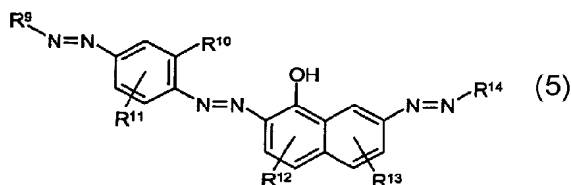
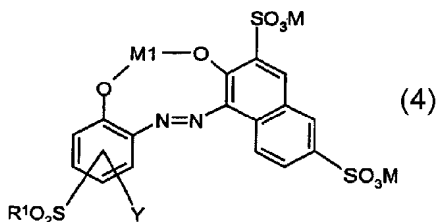
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WUZIK, Andreas
[DE/DE]; Dammstrasse 14, 63526 Erlensee (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DYE COMBINATION

(54) Bezeichnung: FARBMITTELKOMBINATION



(57) Abstract: The invention relates to a dye mixture essentially consisting of one dye of formula (4) and a dye of formula (5). The black dye mixture is advantageously used for ink jet printing and provides high light-resisting and neutral black ink formulations.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist eine Farbstoffmischung, bestehend im wesentlichen aus einem Farbstoff der Formel (4) und einem Farbstoff der Formel (5). Die schwarze Farbstoffmischung wird vorteilhaft für den Tintenstrahl Druck eingesetzt und liefert hoch lichtbeständige und neutral-schwarze Tintenformulierungen.

WO 02/094943 A1

Beschreibung

Farbmittelkombination

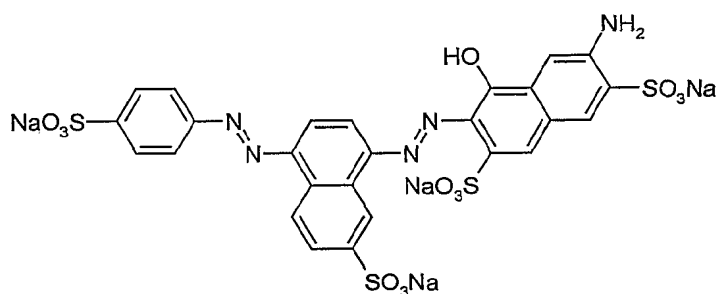
5

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Farbmittel, insbesondere zur Verwendung in Aufzeichnungsflüssigkeiten für Schreib- und Aufzeichnungsgeräte, z.B. für Tintenstrahldruck-Verfahren (Ink-Jet Verfahren).

- 10 Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tröpfchen der Aufzeichnungsflüssigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden.
- Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten und die darin enthaltenen Farbmittel hohen
- 15 Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfreiheit, Löslichkeit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung sowie Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Farbstärke, Farbton, Brillanz und Echtheitseigenschaften wie beispielsweise Lichtechtheit, Wasserechtheit und Reibechtheit gestellt. Eine hohe Lichtechtheit ist insbesondere
- 20 von großer Bedeutung für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet Drucken mit photographischer Qualität.

- Die wichtigste Rolle kommt dabei den in den Tinten eingesetzten Farbstoffen zu. Obwohl eine große Anzahl an Farbstoffen entwickelt wurden, gibt es nur wenige,
- 25 die die an sie gestellten Anforderungen eines modernen Ink-Jet-Druckprozesses erfüllen.

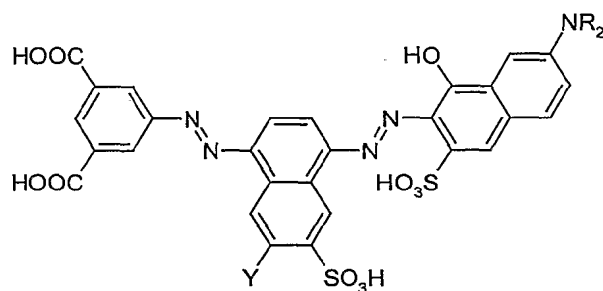
- Anfänglich setzte man traditionelle Farbstoffe aus den Bereichen Lebensmittel, Textil und Papier ein, die dann speziell für die Ink-Jet-Anwendung modifiziert
- 30 wurden. Beispielhaft erklärt sei dies am Lebensmittel-Farbstoff C.I. Food Black 2 der Formel (1), der neben strukturell ähnlichen Verbindungen als schwarzer Farbstoff in Tinten zum Einsatz kam (JP 59-093,766).



1

Die davon erhaltenen Drucke erscheinen aber nicht rein schwarz, sondern blau-schwarz. Zudem sind die Lichtechtheiten nicht zufriedenstellend. Um diese

- 5 Nachteile zu minimieren, variierte man die Substituenten von C.I. Food Black 2 und erhielt schwarze Farbstoffe der allgemeinen Formel (2), die einen neutraleren Schwarz-Ton zeigen und eine gesteigerte Wasserechtheit besitzen (US-A-5 053 495).

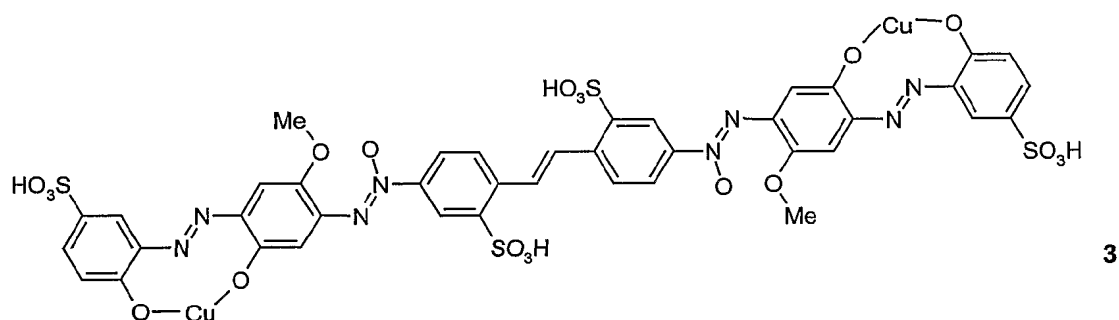


2

10

- Mit dem Einführen der Carboxylgruppen wurde zwar eine verbesserte Wasserechtheit erzielt, aber gleichzeitig verschlechterte sich die Abriebfestigkeit, was darauf zurückgeführt wurde, dass die Farbstoff-Moleküle aufgrund von
- 15 Aggregatbildung nicht mehr oder nur sehr wenig in das Aufnahmemedium penetrieren.

- Um eine gesteigerte Lichtechtheit zu erreichen, nutzte man Metall-Komplexe von Dis-Azo- und Tetra-Azo-Farbstoffen wie zum Beispiel C.I. Direct Black 62 der
- 20 Formel (3) (DE-A-198 31 095).



3

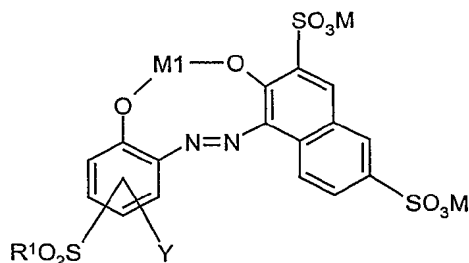
Obwohl die Echtheitseigenschaften verbessert wurden, genügt der Farbstoff (3) nicht allen Anforderungen. Beispielsweise besitzt er neben einer geringen Lagerstabilität eine zu geringe Löslichkeit im Anwendungsmedium.

Es besteht somit ein Bedarf an verbesserten Aufzeichnungsflüssigkeiten, welche den bereits bekannten schwarzen Tinten insbesondere in Farbton und Lichtechtheit überlegen sind und gleichzeitig die weiteren für den Ink-Jet-Bereich geforderten Eigenschaften aufweisen.

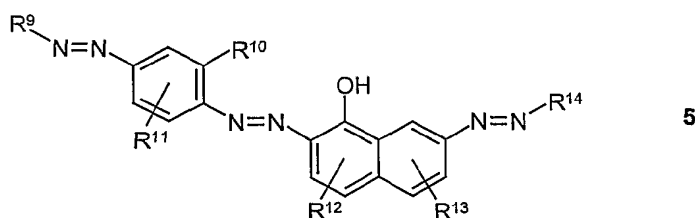
Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer hoch lichtbeständigen und neutral-schwarzen Tintenformulierung.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die gestellten Anforderungen erfüllt werden können, wenn die nachstehend definierten Farbstoffmischungen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbstoffmischungen, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Farbstoffen der Formel (4) und einem oder mehreren Farbstoffen der Formel (5)



4



worin

Y H, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder Halogen;

5 R¹ OM, CH=CH₂, CH₂CH₂OR², CH₂CH₂NR³R⁴, CH₂CH₂SR⁵ oder CH₂CH₂CR⁶R⁷R⁸ bedeutet,

R² H, SO₃M, (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes (C₁-C₆)-Alkyl; (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, oder 5-10-gliedrige Heterocyclen mit 1 bis 4 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, darstellen;

15 R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, darstellen; oder NR³R⁴ einen Heterocyclen bildet;

20 R⁵ (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes, verzweigtes oder unverzweigtes (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, darstellt, oder SR⁵ einen Heterocyclen bildet;

25 R⁶, R⁷, R⁸ unabhängig voneinander für H, (C₁-C₆)-Alkyl oder für durch ein oder mehrere, beispielsweise 1, 2 oder 3, Reste aus der Gruppe Halogen, OM, NH₂, COOCH₃, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl stehen; oder ein oder zwei der Reste R⁶, R⁷, R⁸ für COOM stehen;

- R^9 einen einfach oder mehrfach, z. B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, mit OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl),
(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂,
5 SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NH(C₁-C₆)-Acyl, NH(C₆-C₁₀)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂
und/oder Halogen substituierten (C₆-C₁₄)-Arylrest darstellt;
- R^{10} für OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, COO(C₁-C₆-alkyl) oder SO₃(C₁-C₆-alkyl);
- 10 R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und für H, OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl), (C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NHAcyl, NH(C₆-C₁₄)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, oder Halogen
15 stehen,
- R^{14} für einen unsubstituierten oder für einen einfach oder mehrfach, z.B. 2-, 3-, 4- oder 5-fach, mit OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl), (C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, CONH-Phenyl, SO₂NH-Phenyl, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NH(C₁-C₆)-Acyl, NH(C₆-C₁₀)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, Halogen
20 und/oder Phenylsulfo substituierten ein- oder zweikernigen, carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen oder aliphatischen Ring, der 1, 2 oder 3 der Heteroatome N, O und/oder S im Ring enthalten kann;
- 25 M1 für ein- oder mehrwertige Metallatome, wie z.B. Cu, Co, Ni, Fe, Cr oder 2/3 Al steht; und
- M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Benzyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl substituiertes Ammoniumion steht.
30
- M1 steht vorzugsweise für Cu.
- M steht vorzugsweise für Wasserstoff, Natrium, Lithium oder Kalium.

Y steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.
Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

R¹ steht vorzugsweise für OH, CH=CH₂, CH₂CH₂OR² oder CH₂CH₂NR³R⁴.

5 R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, SO₃M, Methyl, Ethyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, Morpholinyl oder Pyridinyl.

10 R³ und R⁴ stehen vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxypropyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, CH₂CH₂OM, CH₂CH₂SO₃M, CH₂COOH, CH₂CH₂COOM oder CH₃CHCOOM.

15 R⁵ steht vorzugsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, CH₂CH₂CH₂SO₃M oder CH₂CH₂COOM.

R⁶, R⁷, R⁸ stehen vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂NH₂, oder R⁶ und/oder R⁷ stehen für COOM.

20 R⁹ ist vorzugsweise ein 1-, 2-, oder 3-fach mit OH, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M und/oder NH₂ substituierter Phenyl- oder Naphthalin-Rest.

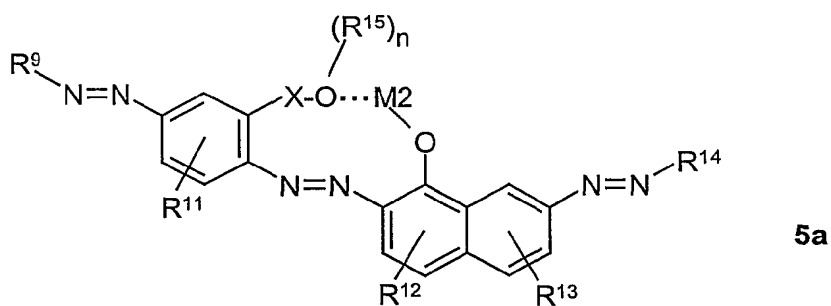
R¹¹ ist vorzugsweise H, Methyl oder O(C₁-C₆)-Alkyl.

R¹² und R¹³ sind vorzugsweise H, COOM oder SO₃M.

25 R¹⁴ ist vorzugsweise ein 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, NH₂, NH(C₆-C₁₀)-Aryl, NH(C₁-C₆)-Acyl und/oder Phenylsulfo substituierter Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Pyridonyl- oder Pyrazolyl-Rest.

M ist vorzugsweise H, Na, K, Li, Ca/2 oder Ammonium.

In den Farbstoffen der Formel (5) ist das Metallatom vorzugsweise wie in Formel (5a) dargestellt gebunden.



wobei

M2 vorzugsweise $\frac{2}{3}$ Al, Cr, Fe, Co, Ni oder Cu, insbesondere Cu,

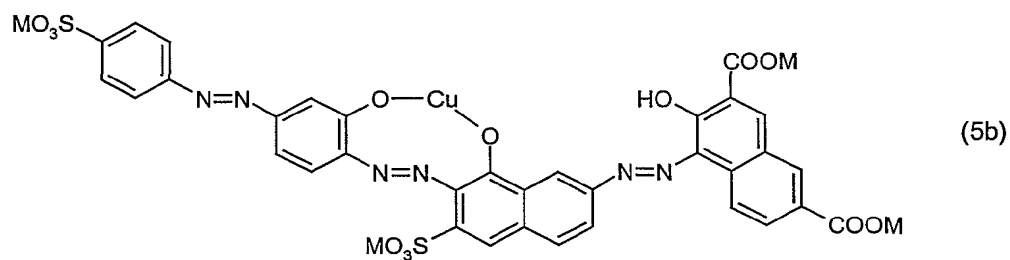
R¹⁵ C₁-C₆-Alkyl,

5 n die Zahl 0 oder 1, und

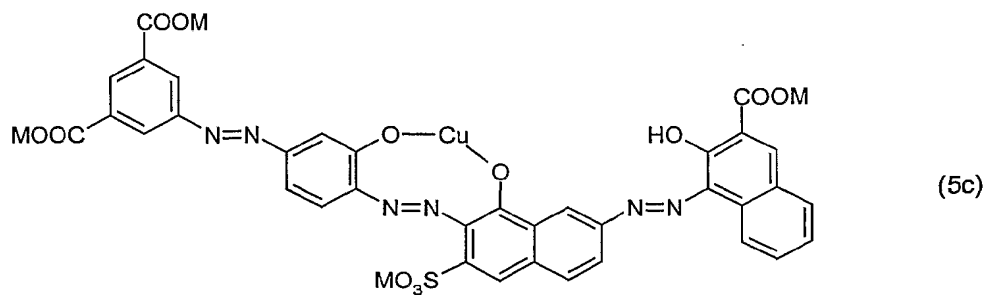
X eine chemische Bindung, -CO- oder -SO₂-

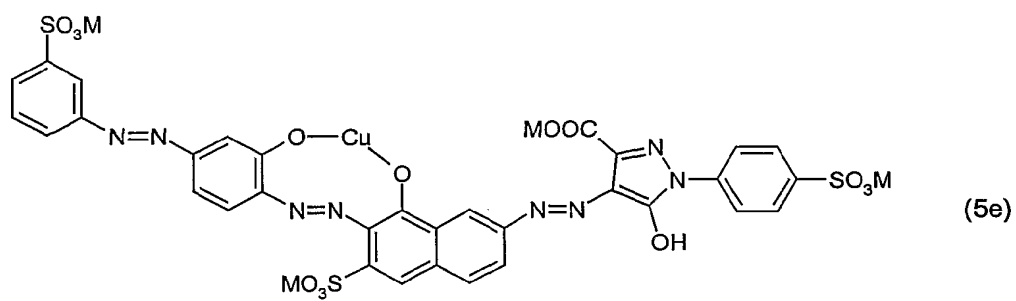
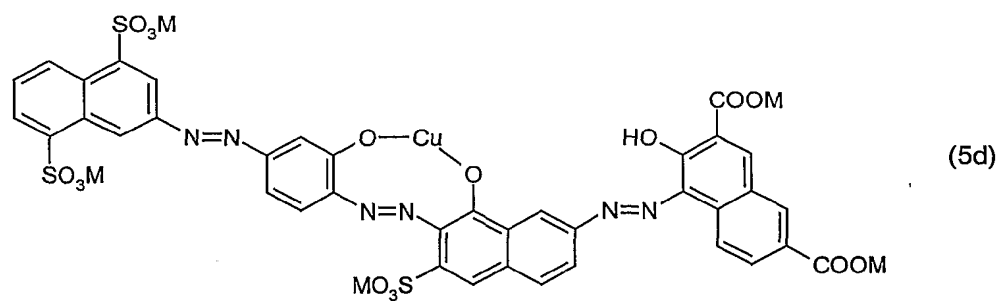
und R⁹, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und M die vorstehend genannten bevorzugten Bedeutungen haben.

10 Besonders bevorzugte Farbstoffe der Formel (5) sind die in der DE-A-100 15 004 beschriebenen Farbstoffe der Formeln:

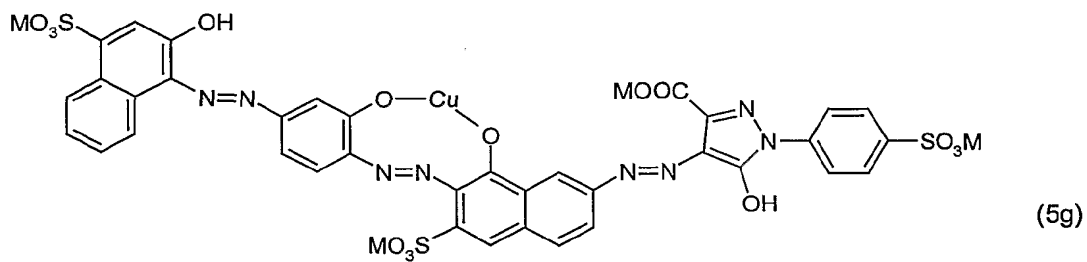
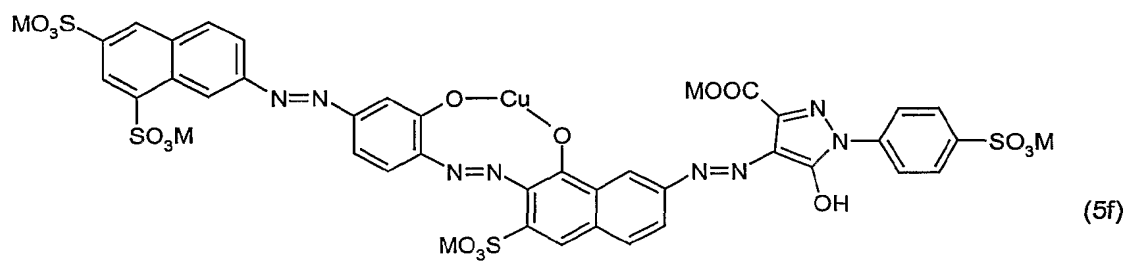


15

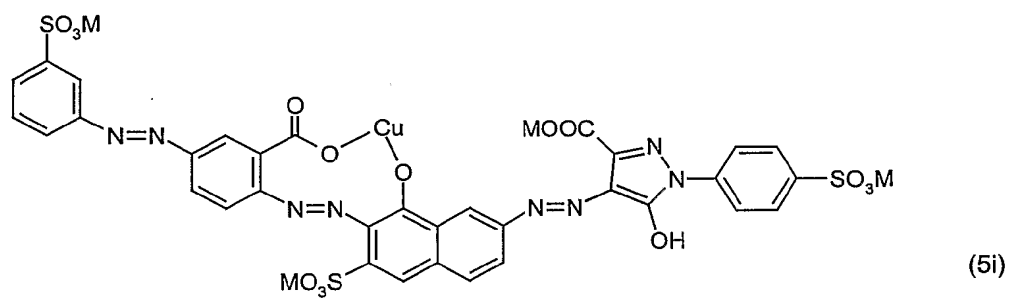
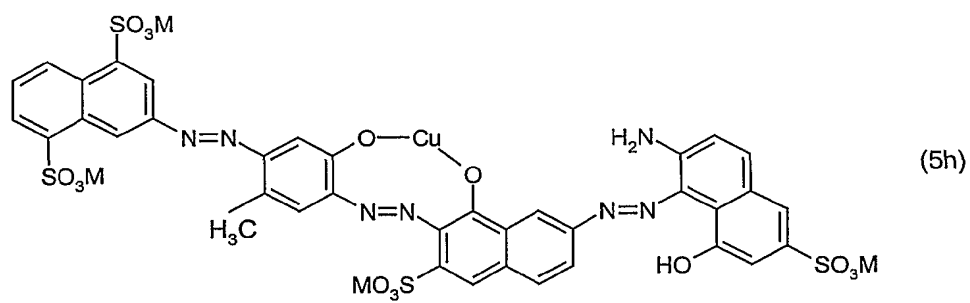




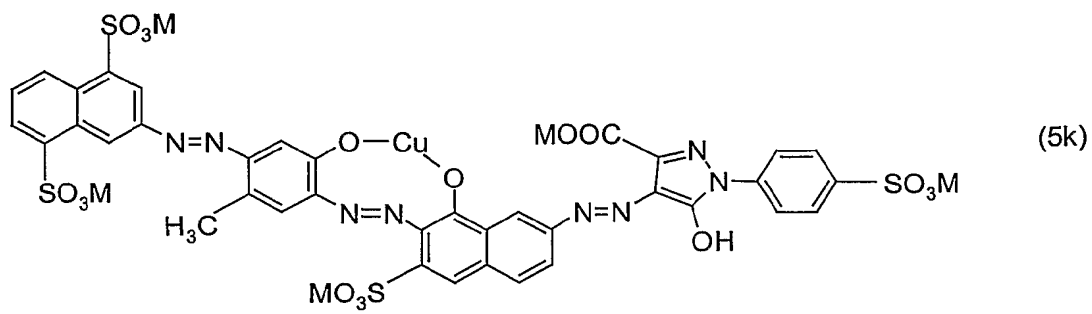
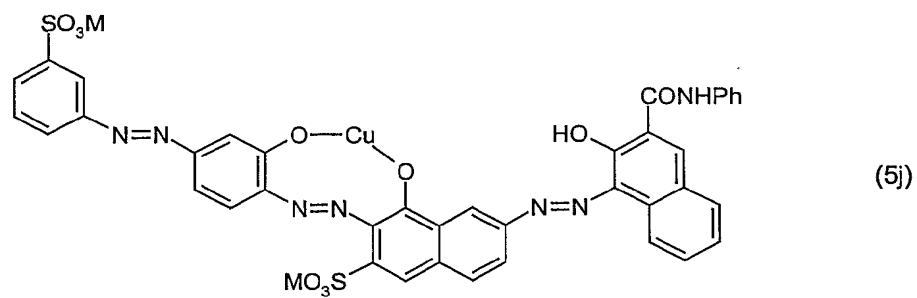
5



10



5



10

In den Farbstoffen der Formeln (4) und (5b) bis (5k) bedeutet M je nach pH-Wert vorzugsweise Wasserstoff und/oder Natrium.

5 Bevorzugte Mischungsverhältnisse zwischen den Verbindungen der Formel (4) und (5), bezogen auf Trockengewichte, liegen zwischen 100:1 und 1:100, vorzugsweise zwischen 50:1 und 1:50, insbesondere zwischen 10:1 und 1:10.

10 Die Verbindung der Formel (4) mit SO_2R^1 in meta-Position zur Azo-Brücke und mit Y gleich H, sowie mit R^1 gleich β -Sulfatoethyl und M1 gleich Cu, ist unter dem Namen C.I. Reactive Red 23 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können, abhängig von den eingesetzten Farbstoffen, zusätzlich noch ein Nuancierfarbmittel enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe C.I. Farbstoffe Acid Yellow 17 und 23, C.I. Direct
15 Yellow 86, 98 und 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Pigment Yellow 17, 74, 83, 97, 120, 139, 151, 155 und 180; C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 80, 81, 82, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245, 249 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128,
20 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174, 180; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und 269; C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Blue 9, C.I. Pigment Blue 15:1-15:4. Das Nuancierfarbmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gesamtfarbstoffmischung, enthalten.

25 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können hergestellt werden, indem man die Farbstoffe der Formeln (4) und (5) und ggf. das Nuancierfarbmittel in den angegebenen Mischungsverhältnissen in Form trockener Pulver, ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen und/oder Masterbatche miteinander mischt.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der genannten Mischungen zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien (z.B. Polyester, Seide, Wolle, Mischgewebe), insbesondere zur

Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.

Für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten werden die beschriebenen

- 5 Farbstoffe den genannten Anforderungen entsprechend aufbereitet. Die Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen und Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet und die Farbstoffe
- 10 enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen, eventuell Feuchthaltemitteln, Konservierungsmitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in
- 15 Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in möglichst salzfreier Form, d.h. frei von NaCl oder anderen üblichen anorganischen Salzen, die bei der Synthese der Farbstoffe entstanden sind, eingesetzt.

- 20 Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Ammoniak. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol,
- 25 Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethylaminoethanol, N-Phenylaminopropanol, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Polyethylenimin.

30

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete Feuchthaltemittel sind beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ϵ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol,

Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xylolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen eignen sich besonders zur
5 Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Ink-Jet-Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren, aber auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-, Markierungs-, Schreib-, Zeichen-, Stempel- oder Registrierverfahren.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung und gegebenenfalls andere Farbmittel zum Nuancieren, wie vorstehend beschrieben, enthalten. Solche Nuancierfarbmittel sind zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%,
15 bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten. Die Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muss dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden.

20

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% der besagten Mischung der Farbstoffe (4) und (5), und ggf. der Nuancierfarbmittel, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die

25

Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.-% der besagten Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel; in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.-% der besagten Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis
30 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.

Zur Herstellung der Aufzeichnungsflüssigkeiten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösemittel oder um ein

- 5 Gemisch derartiger Lösemittel handeln, wobei mit Wasser mischbare Lösemittel bevorzugt sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis
- 10 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton,
- 15 Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol, ϵ -Caprolactam.

- 20 Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als
- 25 Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Des weiteren können Lichtschutzmittel enthalten sein.

- Weiterhin können Amine, wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, zur Erhöhung des pH-Wertes der
- 30 Aufzeichnungsflüssigkeit enthalten sein, normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.

Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z.B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z.B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der
5 spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

Bei der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten tritt keine Abscheidung von Niederschlägen auf, welche zu unscharfen Druckbildern oder zur
10 Verstopfung von Düsen führt.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichneter Licht- und Wasserechtheit.

15

Des weiteren kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung als Tinten-Set in Kombination mit Magenta-, Gelb- und/oder Cyan-Farbmitteln eingesetzt werden. Bei den Magenta-, Gelb- und Cyan-Tönen handelt es sich sowohl um Farbstoffe, wie z.B. die C.I. Farbstoffe Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Direct Yellow
20 86,

C.I. Direct Yellow 98, C.I. Direct Yellow 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, als auch um Pigmente, wie C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I.
25 Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 185 und C.I. Pigment Red 269, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:4.

30 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Einkomponenten- und Zweikomponentenpulvertönen, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie anderen Spezialtonern geeignet.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol- Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken geeignet, insbesondere in triboelektrisch oder elektrostatisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung (P. Gregory "Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants" Plenum Press, New York 1991, Seite 15-25), sowie als Farbmittel in Electronic Inks für sogenannte "Electronic Newspapers" geeignet.

Auch in den vorstehend beschriebenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zusätzlich mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten nuanciert werden, wie z.B. mit C.I. Acid Yellow 17 und 23, C.I. Direct Yellow 86, 98 und 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Pigment Yellow 17, 74, 83, 97, 120, 139, 151, 155 und 180, C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245, 249 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174, 180; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und

269; , C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15, 15:3, 15:4.

5 In den nachstehenden Beispielen zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten wird die Lichtechtheit nach DIN 54003 (blaue Wollskala) bestimmt. Dabei bedeutet 1 sehr gering, 2 gering, 3 mäßig, 4 ziemlich gut, 5 gut, 6 sehr gut.

Weiterhin hat bei den eingesetzten Farbstoffen M die Bedeutung Wasserstoff und/oder Natrium (je nach pH-Wert) und bei dem Farbstoff der Formel (4) ist M1
10 gleich Cu.

Beispiel 1:

Man stellt jeweils eine 10 gew.-%ige salzfreie wässrige Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ und
15 $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke) und der Formel (5k) her.

Anschließend werden bei Raumtemperatur 500 ml der Farbstofflösung (4) mit 4500 ml der Farbstofflösung (5c) gemischt. Die so erhaltene Farbstofflösung wird mit 11 g [®]Proxel GXL konserviert.

20 Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 420/602 \text{ nm}$;
Lichtechtheit: 5 (blaue Wollskala);
Lagerstabilitätstest: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).
Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

25

Beispiel 2:

Man mischt 200 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ und
30 $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 1800 ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5k). Zur Konservierung der Farblösung werden 0,2 Vol-% [®]Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 428/606 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

5 Beispiel 3:

Zu 100 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OM}$ und $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke), gibt man 1000ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5k). Der pH-Wert der Lösung wird auf 6,5-8,5 eingestellt. Die Farbstofflösung wird mit 0,2 Vol-% [®]Proxel GXL konserviert.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 420/600 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 4 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 4:

Man stellt jeweils eine 10 gew.-%ige salzfreie wässrige Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ und $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke) und der Formel (5f) her.

Anschließend werden bei Raumtemperatur 500 ml der Farbstofflösung (4) mit 4500 ml der Farbstofflösung (5f) gemischt. Die so erhaltene Farbstofflösung wird mit 11 g [®]Proxel GXL konserviert.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 425/590 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5 (blaue Wollskala);

Lagerstabilitätstest: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur);

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 5:

Man mischt 200 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ und

Y = H; SO₂R¹ ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 1800 ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5f). Zur Konservierung der Farblösung werden 0,2 Vol-% ®Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\max} = 422/586$ nm;

5 Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 6:

10 Zu 100 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit R¹ = CH₂CH₂NR³R⁴, R³ = H, R⁴ = CH₂CH₂OM und Y = H; SO₂R¹ ist in meta-Stellung zur Azobrücke), gibt man 1000 ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5f). Der pH-Wert der Lösung wird auf

15 6,5-8,5 eingestellt. Die Farbstofflösung wird mit 0,2 Vol-% ®Proxel GXL konserviert.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\max} = 417/598$ nm;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 4 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

20

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 7:

Man mischt 200 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der
25 allgemeinen Formel (4) (mit R¹ = CH₂CH₂NR³R⁴, R³ = H, R⁴ = CH₂CO₂M und Y = H; SO₂R¹ ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 2000 ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5f). Zur Konservierung der Farbstofflösung werden 0,2 Vol-% ®Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\max} = 426/588$ nm;

30 Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 8:

Man mischt 200 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ und $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 1800 ml einer ebenfalls

5 entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5f). Zusätzlich werden 20 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien C.I. Acid Red 52 Lösung zugefügt. Zur Konservierung der Farbstofflösung werden 0,2 Vol-%[®] Mergal K10 N zugesetzt.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 438/582 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5;

- 10 Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Beispiel 9:

- 15 Man mischt 200 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ und $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke) mit 2000 ml einer ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5f). Zur Konservierung der Farbstofflösung werden 0,2 Vol-%[®] Proxel GXL zugesetzt.

- 20 Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\text{max}} = 419/593 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5;

Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 6 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

25

Beispiel 10:

- Zu 100 ml einer 10 gew.-%igen salzfreien Lösung des Farbstoffes mit der allgemeinen Formel (4) (mit $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^3\text{R}^4$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OM}$ und $\text{Y} = \text{H}$; SO_2R^1 ist in meta-Stellung zur Azobrücke), gibt man 1000 ml einer
- 30 ebenfalls entsalzten 10 gew.-%igen Lösung von (5e). Der pH-Wert der Lösung wird auf 6,5-8,5 eingestellt. Die Farbstofflösung wird mit 0,15 Vol-%[®] Proxel GXL konserviert.

Absorptionsspektrum in Wasser: $\lambda_{\max} = 410/592 \text{ nm}$;

Lichtechtheit: 5;

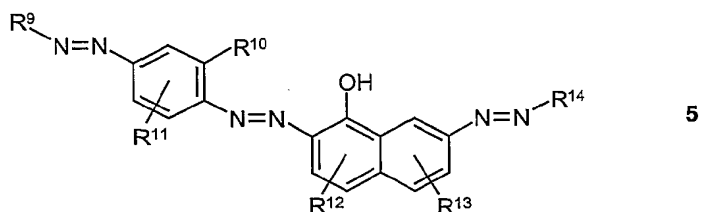
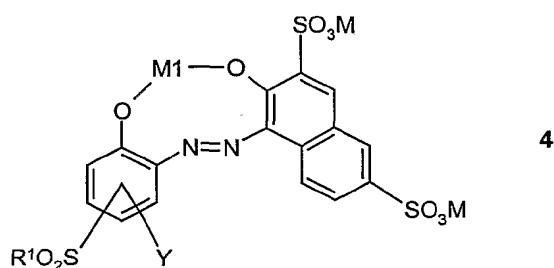
Lagerstabilität: keine Feststoffpartikel nach 4 Wochen bei 50°C sowie 10 Tage bei -20°C (nach jeweiligem Abkühlen/Auftauen auf Raumtemperatur).

5 Oberflächenspannung: >50 mN/m (4 %ige wässrige Tinte).

Patentansprüche:

- 1) Farbstoffmischung, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Farbstoffen der Formel (4) und einem oder mehreren Farbstoffen der Formel (5)

5



10

- Y H, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder Halogen;
- R¹ OM, CH=CH₂, CH₂CH₂OR², CH₂CH₂NR³R⁴, CH₂CH₂SR⁵ oder CH₂CH₂CR⁶R⁷R⁸ bedeutet,
- R² H, SO₃M, (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl; (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, oder 5-10-gliedrige Heterocyclen mit 1 bis 4 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, darstellen;
- 20 R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, darstellen; oder NR³R⁴ einen Heterocyclus bildet;

- R^5 (C₁-C₆)-Alkyl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₆-C₁₀)-Aryl, durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe OH, Halogen, NH₂, COOM und SO₃M substituiertes (C₆-C₁₀)-Aryl, darstellt, oder SR⁵ einen
 5 Heterocyclus bildet;
- R^6 , R^7 , R^8 unabhängig voneinander für H, (C₁-C₆)-Alkyl oder für durch ein oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, OM, NH₂, COOCH₃, COOM und SO₃M substituiertes (C₁-C₆)-Alkyl stehen; oder ein oder zwei der Reste R^6 , R^7 , R^8 für COOM stehen;
- 10 R^9 einen einfach oder mehrfach mit OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl), (C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NH(C₁-C₆)-Acyl, NH(C₆-C₁₀)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂ und/oder Halogen
 15 substituierten (C₆-C₁₄)-Arylrest darstellt;
- R^{10} für OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, COO(C₁-C₆-alkyl) oder SO₃(C₁-C₆-alkyl);
- R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und für H, OM, O(C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl),
 20 (C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NHAcyl, NH(C₆-C₁₄)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, oder Halogen stehen,
- R^{14} für einen unsubstituierten oder für einen einfach oder mehrfach mit OM, (C₁-C₆)-Alkyl, O(C₁-C₆)-Alkyl-COOM, O(C₁-C₆)-Alkyl-SO₃M, O(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl), (C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, SO₂NH₂, CONH-Phenyl, SO₂NH-Phenyl, SO₂N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, SO₂NH(C₁-C₆)-Alkyl, SO₂N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, NH₂, NH(C₁-C₆)-Alkyl, NH(C₁-C₆)-Acyl, NH(C₆-C₁₀)-Aryl, N(Hydroxy(C₁-C₆)-Alkyl)₂, N((C₁-C₆)-Alkyl)₂, Halogen und/oder Phenylsulfo
 25 substituierten ein- oder zweikernigen, carbocyclischen oder heterocyclischen, aromatischen oder aliphatischen Ring, der 1, 2 oder 3 der Heteroatome N, O und/oder S im Ring enthalten kann;
- 30 M1 für ein ein- oder mehrwertiges Metallatom steht; und

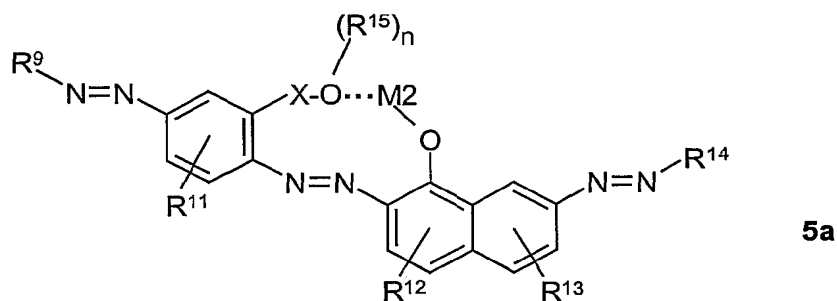
M für Wasserstoff, ein einwertiges Metall-Kation, ein Äquivalent eines mehrwertigen Metall-Kations oder ein gegebenenfalls mit (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Benzyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl substituiertes Ammoniumion steht.

5

2) Farbstoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² für Wasserstoff, SO₃M, Methyl, Ethyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, Morpholinyl oder Pyridinyl steht.

10 3) Farbstoffmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R³ und R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxypropyl, Acetyl, Phenyl, Chlorphenyl, Phenylsulfonsäure, CH₂CH₂OM, CH₂CH₂SO₃M, CH₂COOH, CH₂CH₂COOM oder CH₃CHCOOM stehen.

15 4) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (5) eine Verbindung der Formel (5a) ist



20

wobei

M2 $\frac{2}{3}$ Al, Cr, Fe, Co, Ni oder Cu,

R¹⁵ C₁-C₆-Alkyl,

n die Zahl 0 oder 1,

25 X eine chemische Bindung, -CO- oder -SO₂- ,

R⁹ ein 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M und/oder NH₂ substituierter Phenyl- oder Naphthalin-Rest,

R¹¹ H, Methyl oder O(C₁-C₆)-Alkyl,

R¹² und R¹³ H, COOM oder SO₃M,

R¹⁴ ein 1-, 2- oder 3-fach mit OH, O(C₁-C₆)-Alkyl, COOM, SO₃M, NH₂,
NH(C₆-C₁₀)-Aryl, NH(C₁-C₆)-Acyl und/oder Phenylsulfo substituierter Phenyl-
, Naphthyl-, Pyridyl-, Pyridonyl- oder Pyrazolyl-Rest, und

5 M H, Na, K, Li, Ca/2 oder Ammonium bedeuten.

5) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis zwischen den Farbstoffen
der Formel (4) und (5), bezogen auf Trockengewichte, 100:1 bis 1:100,

10 vorzugsweise 10:1 bis 1:10, ist.

6) Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Nuancierfarbmittel aus der Gruppe
C.I. Acid Yellow 17, 23, C.I. Direct Yellow 86, 98, 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I.
15 Pigment Yellow 17, 74, 83, 97, 120, 139, 151, 155 und 180, C.I. Direct Red 1, 11,
37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154,
186, 245, 249, 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114,
126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174, 180; C.I. Pigment Red 122, 176,
184, 185, 269; , C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, C.I. Pigment Violet 19, C.I.

20 Pigment Blue 15, 15:3, 15:4 enthalten ist.

7) Verfahren zur Herstellung einer Farbstoffmischung nach mindestens einem
der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffe der
Formeln (4) und (5), und ggf. das Nuancierfarbmittel in Form trockener Pulver,
25 ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen und/oder
Masterbatche miteinander mischt.

8) Verwendung einer Farbstoffmischung nach mindestens einem der
Ansprüche 1 bis 6 zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen
30 Fasermaterialien, zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf einem
Aufzeichnungsmedium und zum Färben von Papier oder Zellstoff in der Masse.

9) Aufzeichnungsflüssigkeit, enthaltend eine Farbstoffmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

10) Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 9, bestehend im wesentlichen aus 0,1 bis 50 Gew.-% der Farbstoffmischung, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 5 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.

11) Verwendung der Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 9 oder 10 als Ink-Jet-Tinte.

10

12) Tintenset, bestehend aus jeweils mindestens einer magentafarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit, einer gelben Aufzeichnungsflüssigkeit, einer cyanfarbenen Aufzeichnungsflüssigkeit und einer schwarzen Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 9 oder 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B67/00 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | GB 2 332 439 A (ZENECA LTD) 23 June 1999 (1999-06-23) formula (7) claim 1 | 1-12 |
| P, A | WO 01 72906 A (CLARIANT GMBH) 4 October 2001 (2001-10-04) claim 1 | 1-12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2002

Date of mailing of the international search report

28/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05009

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| GB 2332439 | A | 23-06-1999 | US | 6267806 B1 | 31-07-2001 |
| WO 0172906 | A | 04-10-2001 | DE | 10015004 A1 | 27-09-2001 |
| | | | WO | 0172906 A2 | 04-10-2001 |
| | | | US | 2001027734 A1 | 11-10-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/00 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | GB 2 332 439 A (ZENECA LTD) 23. Juni 1999 (1999-06-23) formula (7) Anspruch 1 | 1-12 |
| P,A | WO 01 72906 A (CLARIANT GMBH) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Anspruch 1 | 1-12 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05009

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| GB 2332439 | A | 23-06-1999 | US | 6267806 B1 | 31-07-2001 |
| WO 0172906 | A | 04-10-2001 | DE | 10015004 A1 | 27-09-2001 |
| | | | WO | 0172906 A2 | 04-10-2001 |
| | | | US | 2001027734 A1 | 11-10-2001 |